

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-057397

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/50

B01D 53/77

B01D 53/14

B01D 53/14

B01D 53/34

B01D 53/58

C10K 1/12

(21)Application number : 10-164429

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 29.05.1998

(72)Inventor :
TATANI ATSUSHI
OCHI EIJI
SUZAKI MAKOTO
OKINO SUSUMU
HONJO SHINTARO

(30)Priority

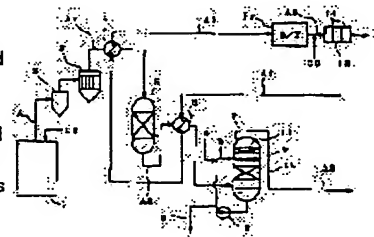
Priority number : 09169545 Priority date : 11.06.1997 Priority country : JP

(54) GAS PURIFYING METHOD

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently absorb and remove impurities by bringing a production gas to gas-liquid contact with a cleaning liquid to absorb and remove the impurities containing ammonia in the production gas, then, evaporating a part of the cleaning liquid after the pH adjustment and condensing the evaporated gas to recover the ammonia as aq. ammonia.

SOLUTION: A production gas A consisting essentially of carbon monoxide and hydrogen is generated by gasifying, for example, coal in a gasifying furnace. The production gas A after cooled is passed successively through a cyclone 2 and a porous filter 3 to separate and remove dust, then, cooled in a heat exchanger 4, introduced into a converter 5 to convert COS (carbonyl sulfide) to H₂S with an incorporated catalyst. The gas A₂ flowing out of the converter 5 is cooled in a heat exchanger 6, then, introduced into a cleaning tower 7 and brought into gas-liquid contact with a cleaning liquid B to remove the impurities. Then, a part C of the cleaning liquid B is taken out to adjust the pH, successively evaporated in an evaporator and the evaporated gas is condensed to recover ammonia in the production gas as aq. ammonia.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-57397

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) IntCl⁶

識別記号

F I

B 0 1 D 53/50

B 0 1 D 53/34

1 2 5 E

53/77

53/14

C

53/14

1 0 3

1 0 3

C 1 0 K 1/12

53/34

Z A B

B 0 1 D 53/34

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-164429

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月29日

(31) 優先権主張番号 特願平9-169545

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 多谷 淳

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 越智 英次

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 洲崎 誠

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

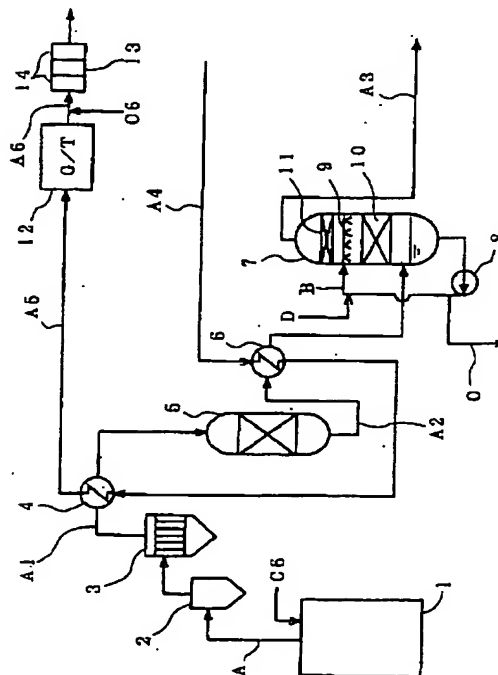
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス精製方法

(57) 【要約】

【課題】 石炭などのガス化によって得られる生成ガスを浄化するガス精製方法であって、生成ガス中の硫黄化合物の吸収とともに、その他の不純物の除去処理が容易に可能で、そのためのめんどろな排水処理が不要なガス精製方法を提供する。

【解決手段】 生成ガスA1を洗浄液Bに気液接触させて生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去する洗浄工程と、洗浄液の一部Cを抜き出してpHを中性付近に調整するpH調整工程と、このpH調整工程を経た洗浄液の一部C1を蒸発缶53で蒸発させ、この蒸発缶53から出た蒸発ガスC3を凝縮させることにより生成ガス中のアンモニアをアンモニア水C6として回収し、蒸発缶53に残留した生成ガス中の不純物を固形分C5として排出する蒸発工程とを設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石炭や石油のガス化によって得られる生成ガスを脱硫塔に導き、この脱硫塔内における吸収液との気液接触により前記生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収除去するとともに、硫黄化合物を吸収した吸収液を再生塔で熱を加えて硫黄化合物を含む再生ガスに再生し、この再生ガスを燃焼させて亜硫酸ガスを含む排煙に転換させ、さらにこの排煙中の亜硫酸ガスを湿式石灰石膏法により吸収して石膏を副生するガス精製方法において、

前記生成ガスを洗浄液に気液接触させて前記生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去する洗浄工程と、前記洗浄液の一部を抜き出して pH を中性付近に調整する pH 調整工程と、

この pH 調整工程を経た前記洗浄液の一部を蒸発缶で蒸発させ、この蒸発缶から出た蒸発ガスを凝縮させることにより前記生成ガス中のアンモニアをアンモニア水として回収するとともに、前記蒸発缶に残留した前記生成ガス中の不純物を固形分として排出する蒸発工程とを設けたことを特徴とするガス精製方法。

【請求項 2】 前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記湿式石灰石膏法により亜硫酸ガスを吸収するための吸収液中に供給することを特徴とする請求項 1 記載のガス精製方法。

【請求項 3】 前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記生成ガスの燃焼により生じる排煙、又は及び前記再生ガスの燃焼により生じる排煙の脱硝処理に利用することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガス精製方法。

【請求項 4】 前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記再生ガスの燃焼により生じる排煙中の三酸化硫黄の中和処理に利用することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のガス精製方法。

【請求項 5】 前記蒸発工程において発生するオフガスを、前記再生ガスを燃焼させる際の空気源の一部として供給処理することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のガス精製方法。

【請求項 6】 前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記ガス化を行うガス化炉内に戻すことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のガス精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭ガス化プロセス等の生成ガスの精製方法に係わり、詳しくは、ガス中の硫黄化合物の吸収とともに、アンモニアを含む不純物の除去処理が容易に可能で、かつ、そのためのめんどろな排水処理が不要なガス精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇、価格の高騰から、燃料の多様化が叫ばれ、石炭や重質油の利用技術開発が進められており、その一つとして、石炭や重質油をガス化して発電燃料や合成原料とする技術が注目されている。また、ガス化ガスによる発電は、石炭や石油による従来の火力発電に比較して効率が良いので、有限な資源の有効利用の点からも注目されている。

【0003】しかし、このガス化生成ガスには、数 100～数 1000 ppm の硫黄化合物（硫化水素等）が含まれ、これは公害防止のため、或いは後流機器（例えばガスタービン等）の腐食防止等のため、除去する必要がある。この除去方法としては、例えば特開平 7-48584 号公報に示されるように、ガスを吸収液に気液接触させる湿式のガス精製方法が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来のガス精製方法では、生成ガスに含まれる HCl や NH₃ 等の不純物については特に考慮されておらず、改善が望まれていた。すなわち、一般に石炭ガス化プロセス等の生成ガスには、例えば 100～1500 ppm 程度の NH₃ と、例えば 100 ppm 程度の HCl が含有されるので、さらなるクリーン化のためにはこれらを除去する必要がある。

【0005】なお、このうち塩素化合物である HCl は、強酸であってステンレス材に対しても腐食性があり、設備材料を保護する観点から特になるべく前流側で除去する必要があるとともに、生成ガスがガスタービン等で燃焼してなる排煙中に含有されるかたちで大気中に排出される塩素化合物の量を低減するためにも除去する必要がある。また、窒素化合物であるアンモニアは、一般にアミン化合物よりなる吸収液（アルカリ性）を用いた脱硫塔における気液接触処理ではほとんど除去されず、ガスタービン等で燃焼して有害な窒素酸化物となり、ガスタービンの後流側に一般的に設けられる脱硝装置の負荷を増大させるので問題であった。

【0006】そして、これら不純物を除去する方法としては、脱硫塔とは別個の洗浄塔において生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄し、洗浄液中にこれら有害物を溶解させて吸収除去する方法が考えられる。しかしこの場合には、上記不純物の蓄積を防止するために、上記洗浄液の一部を排水する必要があり、その後処理が問題となる。

【0007】すなわち、上記洗浄塔からの排水は、HCl や NH₃ の他に、重金属、H₂S、COS、CN 等の多種の有害物を含むため、従来の一般的な排水処理により放流する方法では、例えば図 5 に示すように工程数が多くなり、設備コストが多大なものとなるので、この点改善が望まれていた。なお図 5 において、脱アンモニア工程は、排水に熱を加えて溶解した NH₃ をストリップさせる工程であり、F 処理工程は、沈殿法等によりフッ素化

合物を除去する工程である。また、N、H₂S、CN処理工程は、生物処理によりN、H₂S、CN等を分解等して無害化又は規制値以下の量にする処理であり、COD処理は、CODを規制値以下に調整するための例えば物理化学的処理である。

【0008】そこで本発明は、ガス中の硫黄化合物の吸収とともに、その他の不純物の除去処理が容易に可能で、かつ、そのためのめんどろな排水処理が不要なガス精製方法を提供することを目的としている。また、除去した不純物中のアンモニアの有効利用が実現できるガス精製方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載のガス精製方法は、石炭や石油のガス化によって得られる生成ガスを脱硫塔に導き、この脱硫塔内における吸収液との気液接触により前記生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収除去するとともに、硫黄化合物を吸収した吸収液を再生塔で熱を加えて硫黄化合物を含む再生ガスに再生し、この再生ガスを燃焼させて亜硫酸ガスを含む排煙に転換させ、さらにこの排煙中の亜硫酸ガスを湿式石灰石膏法により吸収して石膏を副生するガス精製方法において、前記生成ガスを洗浄液に気液接触させて前記生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去する洗浄工程と、前記洗浄液の一部を抜き出してpHを中性付近に調整するpH調整工程と、このpH調整工程を経た前記洗浄液の一部を蒸発缶で蒸発させ、この蒸発缶から出た蒸発ガスを凝縮させることにより前記生成ガス中のアンモニアをアンモニア水として回収するとともに、前記蒸発缶に残留した前記生成ガス中の不純物を固形分として排出する蒸発工程とを設けたことを特徴とする。

【0010】また、請求項2記載のガス精製方法は、前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記湿式石灰石膏法により亜硫酸ガスを吸収するための吸収液中に供給することを特徴とする。

【0011】また、請求項3記載のガス精製方法は、前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記生成ガスの燃焼により生じる排煙、又は及び前記再生ガスの燃焼により生じる排煙の脱硝処理に利用することを特徴とする。

【0012】また、請求項4記載のガス精製方法は、前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも一部を、前記再生ガスの燃焼により生じる排煙中の三酸化硫黄の中和処理に利用することを特徴とする。

【0013】また、請求項5記載のガス精製方法は、前記蒸発工程において発生するオフガスを、前記再生ガスを燃焼させる際の空気源の一部として供給処理することを特徴とする。

【0014】また、請求項6記載のガス精製方法は、前記蒸発工程において回収したアンモニア水の少なくとも

一部を、前記ガス化を行うガス化炉内に戻すことを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。図1は、本発明のガス精製方法の一例を実施する装置における主にガス洗浄部の構成を示す図であり、図2は同装置における脱硫部及び石膏回収部の構成を示す図であり、図3は同装置における洗浄液排水処理部の構成を示す図である。

【0016】まず、ガス洗浄部の構成及び動作について説明する。図1に示すように、ガス化炉1では、例えば石炭が空気をガス化剤としてガス化され、一酸化炭素及び水素を主成分とした生成ガスAが発生する。このように石炭を原料とし空気をガス化剤としてなる生成ガスAには、通常、1000～1500ppm程度のH₂S（硫黄化合物）と、100ppm程度のCOS（硫黄化合物）とが含まれ、さらに、1000～1500ppm程度のNH₃と、100ppm程度のHClが含まれている。また生成ガスAは、炉出口直後においては通常1000℃～2000℃であるが、通常炉出口側に設けられたスチームヒータ（図示省略）により熱回収されて例えば350℃程度に冷却され、その圧力は例えば26at程度である。

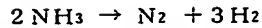
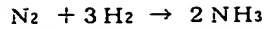
【0017】ここで、生成ガスAに含まれるアンモニアは、ガス化剤又は原料中に元来含まれていた窒素と水素が、ガス化炉1内において下記式（1）で示す反応を起こして生じたものである。但し本実施例では、系内で回収した後述のアンモニアC6の一部を、ガス化炉1に戻して循環させるようにしているため、アンモニアがガス化炉1内になんら供給されない場合に比較して、アンモニアC6が戻される分だけ下記式（1）に示す反応は抑制される。

【0018】つまり、下記式（1）で示す反応は、一般に下記式（2）で示すような逆方向の反応も起こり得る可逆反応（平衡反応）であり、ル・シャトリエの平衡移動の原理によって反応がいずれかの方向に進み、温度及び圧力が一定である限り、各分子のモル数或いはモル濃度が一定の関係を維持するように反応が進む。このため、アンモニアC6がガス化炉1に戻される分だけ、下記式（1）に示す反応は抑制される。いいかえると、ガス化炉1内の温度及び圧力が一定である限り、ガス化炉1内へのアンモニアの供給の有無にかかわらず、ガス化炉1内或いは生成ガスAのアンモニア濃度はほぼ一定であり、本実施例のようにアンモニアC6がガス化炉1に戻される場合には、その分だけアンモニアを生成するために使用される窒素（N₂）と水素（H₂）の消費量が削減される。

【0019】

【化1】

5



【0020】上記生成ガスAは、まずサイクロン2とポーラスフィルタ3に順次導入され、比較的大径な粉塵と微細な粉塵とがそれぞれ分離除去される構成となっている。ポーラスフィルタ3の後流には、熱交換器4が設けられ、ポーラスフィルタ3から導出されたガスA1の熱により浄化された後のガスA4が加熱される。なお、ガスA1はこの熱交換器4において逆に熱を奪われて、例えば230℃程度まで冷却される。

【0021】この熱交換器4の後流には、COS(硫化カルボニル)をH₂Sに変換する触媒が装填された変換器5が設けられ、生成ガスA1中のCOSのほとんどがここでH₂Sに変換される。またこの変換器5の後流には、熱交換器6が設けられ、変換器5から導出されたガスA2の熱によっても浄化された後のガスA4が加熱される構成となっている。

【0022】そして、熱交換器6の後流には、ガスA2を後述の脱硫塔21に導入する前に、洗浄液Bに気液接触させる洗浄塔7が設置されている。洗浄塔7は、この場合いわゆる充填式の気液接触塔であり、塔底部に貯留された水を主成分とする洗浄液Bが循環ポンプ8により吸上げられて、塔上部のスプレーパイプ9から噴射され、ガスA2と気液接触しつつ充填材10を経由して流下して再び塔底部に戻って循環する構成となっている。また洗浄塔7は、この場合いわゆる向流式のものであり、塔下部から導入されたガスA2が、流下する洗浄液Bに対向して塔内を上昇し、洗浄液Bとの気液接触によりHC1やNH₃等の不純物を除去された後、塔頂部から洗浄後のガスA3として排出される。

【0023】ここで、洗浄液Bの一部は、この場合循環ポンプ8の吐出側から分岐する流路により抜き出され、排水Cとして排出されるようになっている。また、洗浄液Bの循環経路のいずれかには、排水Cとして或いはガス中に含まれて持たれる分を補う量の補給水Dが適宜供給可能となっている。また、洗浄塔7の塔上部には、ガス中のミストを分離除去するミストエリミネータ11が設けられ、後流側に流出するいわゆる同伴ミストの量が低く抑えられる構成となっている。

【0024】そして、生成ガスAが本精製により浄化された後のガスA4は、熱交換器6及び熱交換器4により加熱された後、精製ガスA5として例えばガスタービン12に送られ、この場合石炭ガス化複合発電のタービン燃料として使用される構成となっている。なお、図1において符号13で示すものは、ガスタービン12で前記精製ガスA5が燃焼してなる排煙A6中の窒素酸化物を分解処理するために必要に応じて設けられる脱硝装置であり、符号14で示すものは、この脱硝装置13の前後に配設されて排煙A6から熱回収し、複合発電のための蒸気タービン(図示省略)に供給される蒸気を生成又は

6

(1)

(2)

加熱するための廃熱ボイラである。

【0025】ここで脱硝装置13は、触媒を用いてアンモニア接触還元法により窒素酸化物を分解することによって脱硝処理するもので、従来この脱硝装置13或いはその前流では、脱硝当量に見合った量のアンモニアが系外から供給され排煙中に注入されていたが、本例では、後述する如く系内で回収されたアンモニア水C6が、供給される構成となっている。このため、上記脱硝処理のためのアンモニアを購入する必要がなく、その分運転コストが低減できる。

【0026】また、前述の洗浄塔7における吸収除去によって精製ガスA5にはアンモニアはほとんど含有されていないため、ガスタービン12で燃料中のアンモニアが燃焼することにより生じる窒素酸化物(いわゆる、フューエルノックス)はほとんどなく、排煙A6中の窒素酸化物はガスタービン12に供給された燃焼用空気に含有される窒素の酸化により生じた窒素酸化物(いわゆる、サーマルノックス)がほとんどとなる。

【0027】したがって、本例では窒素酸化物の全体量が従来よりも低減されており、少なくともこの脱硝装置13の容量低減が実現できる。また、ガスタービン12の燃焼状態の改善などによりサーマルノックスの発生が抑制される場合や、要求される窒素酸化物の排出濃度などによっては、この脱硝装置13を削除することも可能となる。なお、脱硝装置13が廃熱ボイラ14に挟まれた構成となっているのは、脱硝装置13における排煙温度を上記脱硝処理に好ましい温度に設定するためである。

【0028】次に、脱硫部の構成及び動作を図2により説明する。脱硫部は、主に脱硫塔21と再生塔22とよりなる。脱硫塔21は、前述の洗浄塔7と同様な気液接触塔であり、再生塔22の塔底部に貯留された硫化水素の吸収液Fが循環ポンプ23により吸上げられて、吸収液熱交換器24で冷却された後、塔上部のスプレーパイプ25から噴射され、ガスA3と気液接触しつつ充填材26を経由して流下する構成となっている。

【0029】また、吸収液Fと気液接触してH₂Sを除去されたガスA4は、ミストエリミネータ27により同伴ミストを除去された後、この脱硫塔21の塔頂部から排出され、前述の熱交換器6及び熱交換器4により加熱されて精製ガスA5となる。なお、精製ガスA5の圧力は例えば25.5atm程度、その温度は300℃程度となり、またその硫黄分(H₂S及びCOSの濃度)は10ppm以下となる。

【0030】一方、再生塔22は、脱硫塔21の塔底部に貯留された吸収液Fが循環ポンプ28により吸上げられて、吸収液熱交換器24で加熱された後、塔上部のスプレーパイプ29から噴射され、塔内を上昇する吸収液

10

20

30

40

50

Fの蒸気や吸収成分(オフガス)と接触しつつ充填材30を經由して流下する構成となっている。

【0031】この再生塔22の塔底部の吸収液Fは、リボイラ31において水蒸気Gにより加熱され、これにより吸収成分であるH₂Sがこの再生塔22においてガス側に放散されるようになってい

る。そして、このH₂Sを含むオフガスH(再生ガス)は、ミストエリミネータ32においてミストを除去された後、再生塔22の頂部に設けられた還流部を経てより高濃度にH₂Sを含むオフガスH1(主成分CO₂)として、後述の石膏回収部に送られる。

【0032】なおここで、再生塔22の頂部に設けられた還流部は、オフガスHが冷却器33により冷却されることにより生成され、タンク34に貯留されたオフガスHの凝縮液Iが、ポンプ35によりスプレーパイプ36から噴射されるもので、これによりオフガスH中の蒸気がより多く液化する一方で、液中の吸収成分であるH₂Sがより多く放散して、例えば体積パーセントで20%程度の高濃度のH₂Sを含むオフガスH1が得られる。

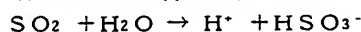
【0033】次に、石膏回収部の構成及び動作について、図2により説明する。本例の石膏回収部は、オフガスH1を空気Jや後述のオフガスC4、C7と反応させて含有されるH₂Sを燃焼させる燃焼炉41と、この燃焼炉41でオフガスH1が燃焼してなる燃焼ガスH2からSO₂(亜硫酸ガス)等の硫黄酸化物を吸収除去して無害な排ガスH3として排出する湿式石灰石膏法による脱硫装置とを組合せたものである。

【0034】ここで燃焼炉41では、オフガスC4、C7中の僅かなアンモニアや空気J中の窒素が燃焼することにより窒素酸化物が発生するため、要求される窒素酸

化物の排出濃度によっては、前述の脱硝装置13と同様の乾式の脱硝装置41aが図2の如く燃焼炉41の後流に設けられ、ここで燃焼ガスH2中の上記窒素酸化物の脱硝処理が行われる。

【0035】また燃焼炉41では、H₂Sの燃焼によって、SO₂に比較して僅かな量であるが三酸化硫黄(SO₃)も生成される。この三酸化硫黄は、そのまま放置すれば、ガス中に僅かに残留したアンモニアと結合することによって、腐食性が強くスケールとなり易い酸性硫酸

(NH₄HSO₄)となったり、或いは硫酸露点の特性に従って、後述の熱交換器46等の冷却によってやはり腐食性が強くスケール発生



の要因となる硫酸ミストになる。また、この三酸化硫黄が凝縮してなる硫酸ミストは、通常サブミクロン粒子であるため、後述の脱硫装置では捕集できず、排ガスH3中に含まれて大気放出されてしまう。

【0036】そこで本例では、脱硝装置41aにおける脱硝処理に必要な量に加えて、燃焼ガスH2中の三酸化硫黄を中和して無害で捕集容易な硫安((NH₄)₂SO₄)とする分も含む多量のアンモニアが、燃焼ガスH2中に注入されるようになっており、しかもこのアンモニアとしては、後述する如く系内で回収されたアンモニア水C6が図2に示す如く、この場合燃焼炉41の後流側に供給される構成となっている。

【0037】なお上記アンモニアは、脱硝処理用と三酸化硫黄の中和用とで別個に異なる位置でガス中に注入してもよく、この場合三酸化硫黄の中和用としては、脱硝装置41aの後流においてガス中に注入してもよい。また上記アンモニアは、脱硝装置41a内においてガス中に注入してもよい。またこの場合、ガス中に生成した硫安は比較的大径な粒子であるため、他の不純物とともに後述の脱硫装置における吸収液K中にほとんど捕集され、例えば副生される石膏中に含有されて処理されることになるが、この場合でもこの硫安の量は石膏分に比較して僅かであるため石膏品質上ほとんどの場合問題にならない。

【0038】次に脱硫装置は、H₂Sが燃焼してなるSO₂を高濃度に含む燃焼ガスH2を、内部に供給されたカルシウム化合物を含有するスラリー状の吸収液Kと気液接触させて排出する反応器42と、この反応器42内のスラリー中に酸化用空気Lを多数の微細気泡として吹込む空気供給手段(図示略)と、反応器42から抜き出されたスラリーM(石膏スラリー)を固液分離する遠心分離機等の固液分離手段44と、この固液分離手段44により得られた固形分M1(二水石膏の石膏ケーキ)を120℃～150℃程度まで加熱して半水石膏M2とする燃焼炉等の石膏加熱装置45とを備える。

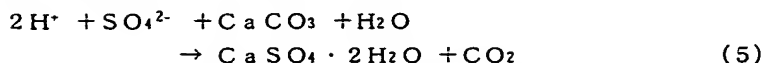
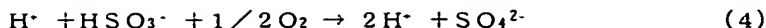
【0039】なお、図2において符号46で示すものは、燃焼ガスH2から熱回収する熱交換器であり、例えばここで回収された熱により排ガスH3が大気放出に好ましい温度に加熱される。また、固液分離手段44における固液分離により生成した分離水M3は、反応器42内のスラリーを構成する水分として、この場合反応器42内に直接戻されている。

【0040】ここで反応器42は、具体的には、例えば塔底部に酸化用空気Lが吹込まれるスラリータンクを有し、燃焼ガスH2が流通する塔上部に、スラリータンク内のスラリーが噴射される充填式、スプレー式、又は液柱式等の気液接触部を備えた、スラリー循環式のいわゆる吸収塔により構成できる。或いはこの反応器42は、タンク内のスラリー中に酸化用空気Lと燃焼ガスH2の両者が吹込まれ、SO₂等の吸収と酸化が全てタンク内で行われるいわゆるバブリング方式のものであってもよい。いずれにしろ反応器42では、例えば以下の反応式(3)乃至(5)で示されるような反応が進行して、主にSO₂が吸収され、二水石膏が生成される。

【0041】

【化2】

(3)



【0042】なお、反応器42に供給される吸収液Kは、例えば石灰石(CaCO₃)等のカルシウム化合物が図示省略したスラリタンクにおいて、工業用水等又は後述のアンモニア水C6と攪拌混合されてなるものであるが、カルシウム化合物は、微細化した固形状態のまま直接反応器42に供給するようにしてもよいことはいうまでもない。また、石膏加熱装置45(石膏加熱工程)を削除して、固液分離手段44で得られた二水石膏の固形分をそのまま副品として利用することもできる。

【0043】また、反応器42内のスラリを構成する水分は、燃焼ガスH2等により持去られて放置すれば通常減少してゆくので、補給する必要がある。この補給のための水分は、例えば上記吸収液Kの水分として間接的に補給してもよいし、反応器42に直接供給してもよい。そして本例では、この補給水の一部又は全部として後述のアンモニア水C6が用いられており、図2の場合には、このアンモニア水C6が直接反応器42に供給されてい

る。なお、後述のデータから分るように、このようにアンモニアが注入されて脱硫装置の循環液(この場合吸収液K)中のアンモニウムイオン濃度が増加すると、亜硫酸ガスの除去率が格段に向上する。

【0044】また、カルシウム化合物の供給量は、吸収すべき亜硫酸ガスの量に応じて基本的に決定されるが、実際の運転では例えば反応器42内のスラリのpHや未反応石灰石濃度等を検知して、この値が吸収反応等に最適な値に保持されるように供給量を微調整するような制御をすればよい。また酸化用空気Lは、例えば反応器42内のスラリの酸化還元電位等を検知して、必要最小限な量だけ供給するようにするのが好ましい。

【0045】また、副品である石膏の純度向上などの目的で、反応器42を構成する吸収塔などの前流に、燃焼ガスH2中の粉塵を捕集除去する電気集塵機或いは前記吸収塔とは別個の気液接触塔を設けて、前述の硫安や他の不純物を含む粉塵を捕集除去して石膏とは別個に処理する態様でもよい。

【0046】次に、洗浄液排水処理部の構成及び動作について、図3により説明する。洗浄塔7より排出された前述の排水Cは、まずpH処理槽51でpHを中性付近に調整された後、排水C1としてポンプ52により蒸発缶53の循環系に導入される構成となっている。蒸発缶53は、排水C1を蒸発処理して濃縮液C2とアンモニアを含む蒸気C3とに分離するもので、この場合、底部の液溜まりの濃縮液C2が循環ポンプ54により吸上げられ、新たに導入された排水C1とともに加熱器55により加熱された後、上部のスプレーパイプ56から噴射されるものである。なお加熱器55は、例えば発電システムにおける蒸気サイクルの一部から抽気された高温高

圧蒸気により、循環液をアンモニアがガスとして放散される温度に加熱する熱交換器である。

【0047】そして、蒸発缶53の循環系から抜き出された濃縮液C2は、蒸発器57に導入されさらなる蒸発処理により、オフガスC4と汚泥C5とに分離される構成となっている。蒸発器57は、図示省略した電気ヒータ等の加熱手段により、底部の液溜まりに導入された濃縮液C2を加熱して蒸発処理するもので、この場合、液溜まりに下部が浸かるように配置された状態で回転するドラム58を備え、このドラム58の周面に付着した液溜まり中の固形分が連続的に送り出されて汚泥C5として排出される構成となっている。

【0048】また、蒸発缶53の頂部から導出されたアンモニアを含む蒸気C3は、冷却器59により凝縮温度まで冷却された後に、凝縮液タンク60に導入され、アンモニアを含む凝縮水(即ち、アンモニア水C6)とオフガスC7とに分離される。そして、凝縮液タンク60の底部に溜まったアンモニア水C6は、ポンプ61により抜き出されて、石膏回収部のスラリを構成する液分として前述した如く反応器42に送られるとともに、前述したようにこの場合脱硝装置13及び41aの前流に供給されて、前述の脱硝処理或いは三酸化硫黄の中和処理に利用される構成となっている。また、アンモニア水C6の残りの一部は、前述したようにガス化炉1に戻される。

【0049】次に、以上のように構成されたガス精製装置において実施される本発明のガス精製方法及びその作用効果について説明する。本例では、本発明の洗浄工程は、前述した洗浄塔7により実行される。すなわち洗浄塔7では、脱硫塔21に導入される前の生成ガスであるガスA2が、水を主成分とする洗浄液Bに気液接触させられるため、ガスA2中に含有される溶解度の高いNH₃やHClは、特にpH調整等を行わなくても相当量が洗浄液B中に吸収される。このため、精製後の生成ガス(この場合ガスA5)は、H₂Sとともに相当量のNH₃やHClが吸収除去された従来にないクリーンなものとなる。

【0050】また本例において、本発明のpH調整工程は、pH調整槽51により実行される。すなわち、前記洗浄工程における洗浄液の一部が抜き出されてなる排水Cは、まずpH調整槽51において必要に応じて酸(例えば硫酸)又はアルカリ(例えば水酸化ナトリウム)よりなるpH調整剤Pを加えられ、pHが例えば中性又は弱アルカリ性領域に調整される。これにより、後工程における機器の腐食が防止されるとともに、後述の汚泥C5の扱いが容易になる。

【0051】また本例において、本発明の蒸発工程は、

前述の蒸発缶 53 及び蒸発器 57 により実行される。すなわち、pH 調整後の排水 C1 は、この場合蒸発缶 53 及び蒸発器 57 において二段階に蒸発処理され、アンモニアを除く溶解成分のほとんどが pH が中性付近の汚泥 C5 (固形分) として排出される。このため、この汚泥 C5 をセメント固化等により無害化处理して廃棄することにより、排水 C1 の多工程よりなる従来の排水処理が不要となり、排水 C1 の処理が格段に簡素で低コストな設備により可能となる。

【0052】また本例では、前記蒸発工程において発生するアンモニアを含む水蒸気 C3 を、冷却器 59 及び凝縮タンク 60 において凝縮させて回収し、この回収したアンモニア水 C6 を、まず前記石膏回収部において亜硫酸ガスを吸収するための吸収液を構成する液分として供給している。すなわち前述したように、例えば図 2 に示すようにこのアンモニア水 C6 が直接反応器 42 に供給されている。これにより工業用水の消費量が低減されるとともに、亜硫酸ガスの除去率が向上して、亜硫酸ガスの吸収設備 (反応器 42) の小型化や排ガス H3 のさらなるクリーン化が実現できる。

【0053】というのは、発明者らの研究によれば、吸収塔循環液中のアンモニウム塩濃度 (アンモニウムイオン濃度) が上昇すると、他の条件が一定でも図 4 に示すように吸収塔による排煙中の亜硫酸ガスの除去率が格段に上昇することが判明している。このため、上述のように回収したアンモニア水 C6 を、亜硫酸ガスを吸収するための吸収液を構成する液分として供給する本例によれば、吸収塔 (この場合反応器 42) が小型化でき、しかも排ガス H3 中に残留する亜硫酸ガスの濃度をより低減できる。

【0054】また本例では、回収したアンモニア水 C6 が、脱硝装置 13 及び 41a の前流に供給されて、精製ガス A5 の燃焼により生じる排煙 (この場合排煙 A6) 、及び再生ガスの燃焼により生じる排煙 (この場合燃焼ガス H2) の脱硝処理に利用される。このため、脱硝装置 13 及び 41a の脱硝処理に必要なアンモニアの購入費用が削減できるので、その分さらに運転コストが低減できる。

【0055】しかも本例では、脱硝装置 41a の前流で燃焼ガス H2 中に注入するアンモニア水 C6 の量が、前述したように脱硝当量よりも多量に設定されて、燃焼ガス H2 中の三酸化硫黄の中和処理にもこのアンモニア水 C6 が利用される。このため、上記三酸化硫黄が放置されることによる腐食やスケールの発生、さらには排ガス H3 の汚染の問題が、低コストで解決できる。

【0056】また本例では、前記蒸発工程において発生するオフガス C4、C7 を、前述のオフガス H1 (再生ガス) を燃焼させる際の空気の一部として供給して処理する。すなわち、前述の石膏回収部における燃焼炉 41 では、オフガス H1 を空気 J やオフガス C4、C7 と

ともに燃焼させるようにしている。このため、オフガス C4、C7 中に有害成分が含まれる場合でも、これが燃焼炉 41 以降の工程 (例えば、脱硝装置 41a での脱硝処理や反応器 42 における気液接触処理) において除去処理されて、別個の無害化处理設備を設ける必要がなくなり、この点においても設備が簡素で低コストなものとなる。

【0057】さらに本例では、回収したアンモニア水 C6 の残りが、ガス化炉 1 に戻されて循環する。このため、上述の脱硝処理等に利用しきれない残りのアンモニア水が、系内で処理されることになり、残りのアンモニア水の処理が容易となる。すなわち、隣接する他の設備などでアンモニアを利用する用途があれば、残りのアンモニア水をその設備に供給して有効利用すればよいが、そのような用途もなく、また販売して利益を得る等の処置が困難な場合には、従来であれば、めんどろな排水処理を行った上で放水等により廃棄処理するしかない。しかし本例のように、残ったアンモニア水をガス化炉 1 に戻せば、めんどろな排水処理を行うことなく処理できる。

【0058】しかも、このようにアンモニア水を戻した場合には、前述したようにガス化炉 1 でアンモニア生成に消費される窒素及び水素の量が削減されるため、燃料分として有効な水素分が無駄に消費される量を低減でき、その分だけ石炭などの原料の消費量を僅かながら節約できる効果もある。つまり、このようにアンモニア水を戻さない場合には、ガス化炉 1 で生じた全てのアンモニア分が最終的には系外に一方的に排出されることになり、燃料として有効な水素分がアンモニアとして無駄に捨てられることになるが、少なくともその一部を戻して循環させるようにすれば、その分だけ無駄に捨てられる量を減らすことができる。なお、このようにアンモニア水をガス化炉 1 に戻す構成としても、生成ガス A 中のアンモニア濃度は、前述したようにほとんど変わらないから、洗浄塔 7 の負荷が増加することはない。

【0059】なお、本発明は上記形態例に限られず各種の態様がありうる。例えば本発明において、回収したアンモニア水の利用方法又は処理方法としては、石灰石膏法脱硫処理の吸収液中に供給して亜硫酸ガスの吸収に利用する方法と、系内で生じる排煙の脱硝処理に利用する方法と、排煙中の三酸化硫黄の中和処理に利用する方法と、ガス化炉に戻して循環させる方法とがあるが、これら全てを同時に実施する必要はもちろんなく、状況に応じて、いずれか一つを実施してもよいし、いずれか複数組合せて実施してもよいことはいうまでもない。

【0060】また、洗浄工程における洗浄液には、必要に応じて酸等を投入して、その pH を NH_3 や HCl の吸収に好ましい値に調整するようにしてもよい。また、洗浄工程を実行する洗浄塔を複数設けて、例えば第 1 洗浄塔で主に HCl を第 2 洗浄塔で主に NH_3 を吸収する

といった態様でもよい。また、洗浄液を冷却する冷却器を設けて、その運転温度を NH_3 や HCl の吸収に好ましい値に積極的に管理するようにしてもよい。

【0061】

【発明の効果】請求項1記載の発明によるガス精製方法では、生成ガスを洗浄液に気液接触させて生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去する洗浄工程と、前記洗浄液の一部を抜き出してpHを中性付近に調整するpH調整工程と、このpH調整工程を経た前記洗浄液の一部を蒸発缶で蒸発させ、この蒸発缶から出た蒸発ガスを凝縮させることにより前記生成ガス中のアンモニアをアンモニア水として回収するとともに、前記蒸発缶に残留した前記生成ガス中の不純物を固形分として排出する蒸発工程とを設けた。

【0062】このため、精製後の生成ガスは、硫黄化合物とともに相当量のアンモニアを含む不純物が吸収除去された従来にないクリーンなものとなり、アンモニア等の不純物による前述の問題点が解消される。しかも、吸収された不純物は、pHが中性付近に調整された後固形化され、回収されるアンモニアを除いて固形分として廃棄可能となるため、多工程よりなる従来の排水処理が不要となつて、洗浄工程のための排水処理が格段に簡素で低コストな設備により可能となる。

【0063】さらに本発明によれば、生成ガス中のアンモニアが前記蒸発工程においてアンモニア水として回収されるため、このアンモニアの有効利用が可能となり、運転コストの低減やアンモニア利用による性能向上等が可能となる。

【0064】例えば、請求項2記載のガス精製方法のように、再生ガスを燃焼させてなる排煙中から亜硫酸ガスを吸収するための吸収液中に、回収したアンモニア水を供給すれば、前記吸収液を構成する液分としての工業用水の消費量が低減されるとともに、アンモニウムイオンの働きで亜硫酸ガスの除去率が向上して、亜硫酸ガスの吸収設備の小型化やこの吸収設備から出る排ガスのさらなるクリーン化が実現できる。

【0065】また、請求項3記載のガス精製方法のように、生成ガスの燃焼（例えば石炭ガス化複合発電設備のガスタービンにおける燃焼）により生じる排煙、又は及び再生ガスの燃焼（吸収した硫黄化合物を亜硫酸ガスに転換する燃焼）により生じる排煙の脱硝処理に、回収したアンモニア水を利用すれば、これら脱硝処理に必要なアンモニアの購入費用が削減できるので、その分さらに運転コストが低減できる。

【0066】また、請求項4記載のガス精製方法のように、再生ガスの燃焼により生じる排煙中の三酸化硫黄の中和処理に、回収したアンモニア水を利用すれば、上記三酸化硫黄が放置されることによる腐食やスケールの発生、さらには排ガスの汚染の問題が、低コストで解決できる。

【0067】また、請求項6記載のガス精製方法のように、回収したアンモニア水の少なくとも一部を、ガス化を行うガス化炉内に戻すようにすれば、例えば利用しきれない残りのアンモニア水が生じた場合に、これを容易に処理できる。しかも、このようにアンモニア水に戻した場合には、ガス化炉でアンモニア生成に消費される窒素及び水素の量が削減されるため、燃料分として有効な水素分が無駄に消費される量を低減でき、その分だけ石炭などの原料の消費量を僅かながら節約できる効果もある。

【0068】さらに、請求項5記載のガス精製方法では、蒸発工程において発生するオフガスを、再生ガスを燃焼させる際の空気源の一部として供給処理する。このため、前記オフガス中に有害成分が含まれる場合でも、これが再生ガスの燃焼工程以降の工程（例えば、湿式石灰石膏法による吸収工程）において処理されて、別個の無害化処理設備を設ける必要がなくなり、この点においても設備が簡素で低コストなものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例を実施する精製装置の主に洗浄部の構成を示す図である。

【図2】同精製装置における脱硫部及び石膏回収部の構成を示す図である。

【図3】同精製装置における洗浄液排水処理部の構成を示す図である。

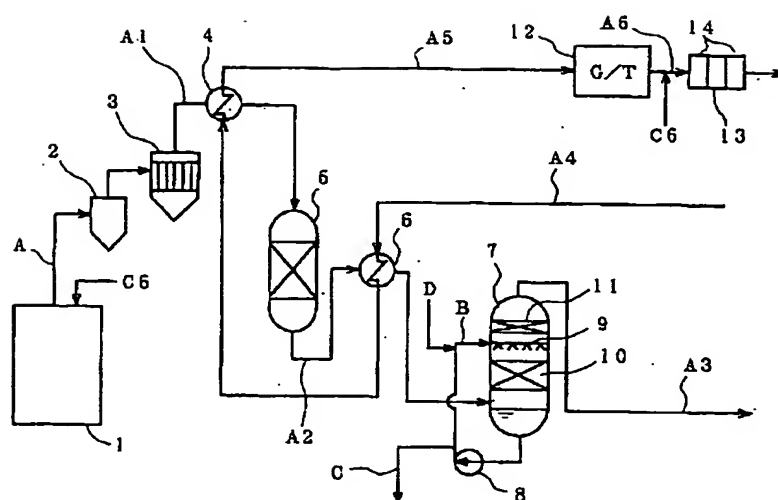
【図4】本発明の作用（亜硫酸ガスの除去率の向上）を実証するデータである。

【図5】従来の高度排水処理を説明する工程図である。

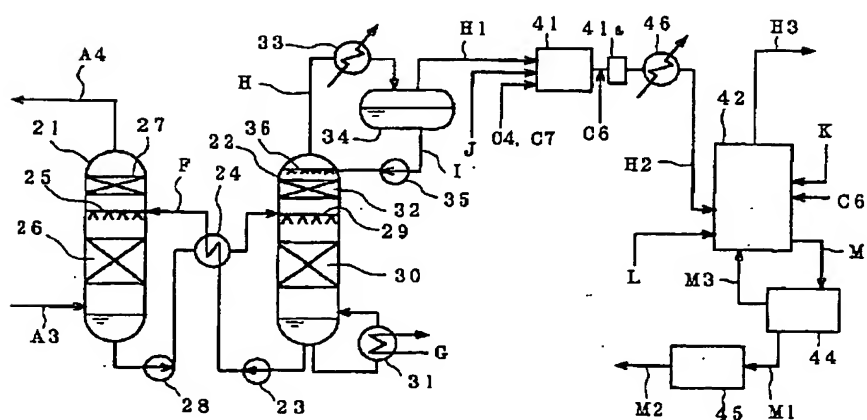
【符号の説明】

- 7 洗浄塔
- 27 脱硫塔
- A, A1～A5 生成ガス
- H, H1 オフガス（再生ガス）
- B 洗浄液
- C 排水
- C6 アンモニア水
- F 吸収液（硫黄化合物吸収用）
- K 吸収液（亜硫酸ガス吸収用）

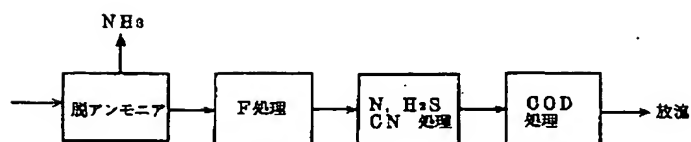
【圖 1】



【图 2】



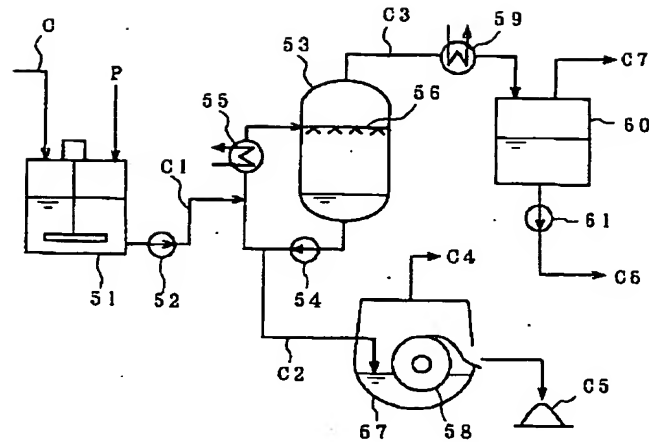
【图5】



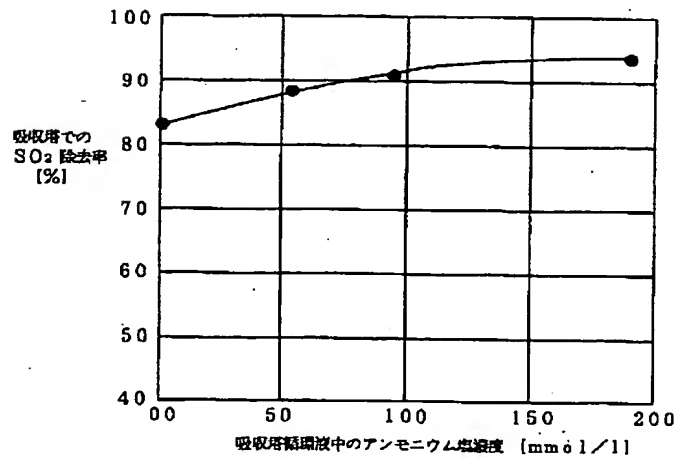
(10)

特開平 11-57397

【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 01 D 53/58

C 10 K 1/12

識別記号

F I

B 01 D 53/34

1 3 1

(72) 発明者 沖野 進

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 本城 新太郎

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
三菱重工業株式会社広島研究所内